

PAT-NO: JP402180729A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02180729 A  
TITLE: PRODUCTION OF OPTICAL FIBER PREFORM  
  
PUBN-DATE: July 13, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ISHIKAWA, SHINJI	
KANAMORI, HIROO	
OGA, YUICHI	
YOKOTA, HIROSHI	
TSUCHIYA, ICHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD	N/A

APPL-NO: JP64000556  
APPL-DATE: January 6, 1989

INT-CL (IPC): C03 B 037/014

US-CL-CURRENT: 65/426

ABSTRACT:

PURPOSE: To stably obtain the preform for the optical fiber low in transmission loss over a long period by specifying the gas to be used in the treatment when a porous glass body is dehydrated, purified, and vitrified in a carbon furnace core tube coated with SiC.

CONSTITUTION: A porous optical fiber preform 11 is inserted into the carbon furnace core tube 12 having an SiC film on the inside. A furnace body 15 provided with a heater 13 for heating the preform 11 and an insulating material 14 is furnished around the tube 12. A pipe 16 for introducing the dehydrated high-purity gas G necessary for the

dehydrating and sintering treatment is connected to the lower part of the tube 12, and a gaseous siliconhalide generated in a bubbler 17 is introduced. In this case, a mixture of an inert gas such as He, Ar, and N<sub>2</sub> and a gaseous silicon halide (SiCl<sub>4</sub>) or the mixture further added with a halogenous gas is used as the gas G.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-180729

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)7月13日

C 03 B 37/014

Z

8821-4G

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光ファイバ用母材の製造方法

⑮ 特 願 昭64-556

⑯ 出 願 昭64(1989)1月6日

⑰ 発 明 者 石 川 真 二 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑱ 発 明 者 金 森 弘 雄 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑲ 発 明 者 大 賀 裕 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

⑳ 発 明 者 横 田 弘 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内

㉑ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 光石 英俊 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光ファイバ用母材の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- 1) 内部にSiC膜を有するカーボン製炉芯管中に多孔質ガラス体を保持するか或いは該炉芯管中に該多孔質ガラス体を通過させることにより脱水高純度処理してガラス化する光ファイバ用母材の製造方法において、該脱水・高純度化処理に用いる脱水・高純度ガスが不活性ガスとハロゲン化ケイ素との混合ガスであることを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。
- 2) 請求項1記載の光ファイバ用母材の製造方法において、ハロゲン化ケイ素がSiCl<sub>4</sub>であることを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。
- 3) 内部にSiC膜を有するカーボン製炉芯管中に多孔質ガラス体を保持するか或いは該炉

芯管中に該多孔質ガラス体を通過させることにより脱水高純度処理してガラス化する光ファイバ用母材の製造方法において、該脱水・高純度化処理に用いる脱水・高純度ガスがハロゲン系ガス、不活性ガス及びハロゲン化ケイ素の混合ガスであることを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

- 4) 請求項3記載の光ファイバ用母材の製造方法において、脱水・高純度ガスが塩素ガス、不活性ガス及びハロゲン化ケイ素の混合ガスであることを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

- 5) 請求項3又は4記載の光ファイバ用母材の製造方法において、ハロゲン化ケイ素がSiCl<sub>4</sub>であることを特徴とする光ファイバ用母材の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、光ファイバ用多孔質母材を透明ガラス化する光ファイバ用母材の製造方法に

関する。

#### <従来の技術>

光ファイバ母材を生産する代表的な方法には、気相軸付け法や外付け法などの手法によって円柱状の多孔質光ファイバ母材をつくり、さらにこの多孔質光ファイバ母材をアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや塩素系ガスや弗素系ガスの存在する雰囲気下の焼結炉中で、加熱、脱水焼結して、透明、高純度な光ファイバ母材に変えるようなものがある。

このガラス化の際の炉の運転条件は、ドーパントの種類、含有率によっても異なるが、約1200~1600℃の範囲である。また、高温下では不純物が母材に入りやすいので、不純物混入を極力低減するために、一般には高純度石英製の炉芯管が用いられている。しかしながら、この石英製の炉芯管は、高温下ではガラス状態から結晶状態へと移行する「失透」と呼ばれる現象が生じて急速にもろくなり、耐久性に乏しいという問題がある。

(2) SiCないしはSiCコートカーボン炉芯管を用いた場合、SiCが反応ガスであるハロゲンガスと反応し、多孔質カーボン化するため、炉芯管のガス気密性に欠け、炉芯管外へハロゲンガス等が漏れてしまうという問題がある。

(3) SiCの表面にSiO<sub>2</sub>を形成させた炉芯管を用いた場合、SiO<sub>2</sub>とSiCとの熱膨張係数が大幅に異なるため、数μmのSiO<sub>2</sub>層に亀裂が生じやすく、該亀裂部からのガス透過が生じ長期間に亘って安定して光ファイバを製造することができないという問題がある。

本発明は、以上述べた事情に鑑み、光ファイバ用母材を長期間に亘って安定して製造でき、且つ伝送損失の少ない光ファイバとなる光ファイバ母材を製造する光ファイバ用母材の製造方法を提供することを目的とする。

#### <課題を解決するための手段>

前記目的を達成するための本発明の第1の

そこで、近年において、高温処理が石英に較べて可能なカーボンを素材とし、且つガスの不透過性や耐酸化性を向上させた内面周面に炭化硅素(SiC)を被覆したカーボン炉芯管がしばしば用いられている。

更に、上記SiCコーティングと反応性ガスとの反応を妨げるため、SiCコーティングカーボン炉芯管のSiCコーティングをO<sub>2</sub>処理し、表面にSiO<sub>2</sub>層を形成させる手法が用いられている(特開昭61-201634号公報)。

#### <発明が解決しようとする課題>

以上で紹介した従来の技術には、次のような欠点がある。

(1) 石英製の炉芯管を用いた場合、1400℃以上での軟化変形、1200℃以上での結晶(フリストバライト)の生成のため、結晶転移温度以下(300℃以下)に炉温を下げるができず、一度加熱したら連続して使用しなければならないという問題がある。

光ファイバ用母材の製造方法の構成は、高温に保たれた内部にSiC膜を有するカーボン製炉芯管中に多孔質ガラス体を保持するか或いは該炉芯管中に該多孔質ガラス体を通過させることにより脱水・高純度処理してガラス化する光ファイバ用母材の製造方法において、該脱水・高純度化処理に用いる脱水・高純度ガスが不活性ガスとハロゲン化ケイ素との混合ガスであることを特徴とし、本発明の第2の光ファイバ用母材の製造方法の構成は高温に保たれた内部にSiC膜を有するカーボン製炉芯管中に多孔質ガラス体を保持するか或いは該炉芯管中に該多孔質ガラス体を通過させることにより脱水高純度処理してガラス化する光ファイバ用母材の製造方法において、該脱水・高純度化処理に用いる脱水・高純度ガスがハロゲン系ガス、不活性ガス及びハロゲン化ケイ素の混合ガスであることを特徴とする。

以下、本発明を図面を参照しながら詳細に

説明する。

本発明方法を実施するための装置は第1図に示すようなものがあり、多孔質の光ファイバ用母材11が挿入される炉芯管12の外周には、この光ファイバ用母材11を加熱するヒータ部13とヒータ部13からの放熱が母材側に外に及ぶのを防ぐ断熱材14とを備えた炉本体15が取り巻く状態で設けられている。また、この炉芯管12の図中下方には、脱水焼結処理を行う際に必要とする脱水・高純度ガスGを炉芯管12内に導くガス導入管16が連結されており、この導入管16には、バブラー17によって発生したハロゲン化ケイ素ガスが混合器18を介して導入されている。上記炉芯管12は、カーボン製炉芯管を用い、その表面にはSiC膜及びSiC膜の表面に $\text{SiO}_2$ をコートすることを公知の手法によって被覆を形成したものを用いればよい。

ここで、本発明で第一の発明に係る脱水・高純度ガスとは、ヘリウム(He)、アルゴン

(Ar)、窒素( $\text{N}_2$ )等の不活性ガスに、ハロゲン化ケイ素( $\text{SiCl}_4$ )を含有させた混合ガスを行い、この混合ガスの割合は不活性ガス100容量%に対してハロゲン化ケイ素を0.3~10容量%好ましくは2~5容量%含有するのが好適である。これはハロゲン化ケイ素が0.3容量%以下であると、脱水能力が十分でなく、また、10容量%を超えるとその添加効果が薄れてしまうからである。

また、第二の発明に係る脱水・高純度ガスとは上記不活性ガスに、ハロゲン化ケイ素( $\text{SiCl}_4$ )及び $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 等のハロゲン系ガスを含有させた混合ガスを行い、この混合ガスの割合は、不活性ガス100容量%に対してハロゲン化ケイ素を0.3~10容量%、ハロゲン系ガスを0.1~10容量%含有するのが好適である。これはハロゲン系ガスを10容量%以上含有させると、SiCコートの劣化が進むために好ましくなく、また0.1容量%以下であると添加効果が発現されないからであ

る。尚、このハロゲン系ガスの添加は脱水能力を更に高めるために用いるものである。

次に本発明の効果を示す試験例について説明する。

#### 試験例1

SiCコーティングを100 $\mu\text{m}$ 施したカーボン製板を、1500℃の高温下、脱水・高純度ガスとして不活性ガス(H<sub>2</sub>)100容量%に対して $\text{SiCl}_4$ 2.5容量%含有させた雰囲気ガス中で、10時間に亘って加熱処理した。

この処理後のSiCの重量減少は1%と少なかった。また、処理SiCの比表面積は0.1 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、SiCコーティング初期との差は全くみられなかった。

#### 試験例2

脱水・高純度ガスを不活性ガス100容量%に対して $\text{SiCl}_4$ 3容量%、 $\text{Cl}_2$ 1容量%とした以外は、試験例1と同様に操作した。

この処理後のSiCの重量減少は1.4%と少なかった。また、処理SiCの比表面積は0.15

$\text{m}^2/\text{g}$ であり、SiCコーティング初期との差は全くみられなかった。

#### 比較例

脱水・高純度ガスを不活性ガス100容量%に対して $\text{Cl}_2$ 5容量%とした以外は試験例1と同様に操作した。

この処理後のSiCの重量減少は71%とSiCが完全に分解したことを示した。また処理SiCの比表面積は800 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、30Aの大きさの気孔の存在を確認した。

以上の試験結果より、次のことが明らかになる。

- (1) 高温下で、SiCは $\text{Cl}_2$ と反応するが、 $\text{SiCl}_4$ とはほとんど反応しない。
- (2) 脱水・高純度ガスの $\text{Cl}_2$ に $\text{SiCl}_4$ を混合させることで、SiCと $\text{Cl}_2$ との反応が抑制される。

以上の結果より、 $\text{Cl}_2$ によるSiCの腐食を防止するためには、脱水・高純度処理は $\text{SiCl}_4$ 雰囲気下にするか、或いは $\text{Cl}_2$ 雰囲気中に

$\text{SiCl}_4$ を混合させると良いことが判明された。  
この事実以下は以下の平衡式によって説明し得る。



上記(1)の反応がSiCの $\text{Cl}_2$ による腐食反応である。よってこの反応を抑制するには、平衡定数 $K_p = \frac{[\text{SiCl}_4]}{[\text{Cl}_2]^2}$ にて生成物濃度 $\text{SiCl}_4$ を増加させればよいこととなる。

#### <実施例>

以下、本発明の好適な一実施例を説明する。

##### 実施例1

前述した第1図に示すSiCコート炉芯管を有する装置を用い、この炉芯管中に多孔質ガラス母材を挿入し、炉温1100℃、脱水・高純度ガスとして $\text{He}$  5ℓ/分、 $\text{SiCl}_4$  300cc/分の割合で流し、上記多孔質ガラス体を下降速度5mm/分の速度でヒータ部を通過させ脱水を行った。引き続き、炉温を1650℃に上げ $\text{He}$  5ℓ/分下で2mm/分の速度でヒータ部を通過させ、透明ガラス化を行った。

得られたガラス母材を光ファイバに線引き

作した。

この処理工程を10本のガラス母材について行い、光ファイバに線引きした。この光ファイバの残留水分を測定したところ、3本目以降に処理したものは、残留水分が0.2～1ppmと多かった。また、光ファイバの波長損失特性を測定したところ、OHの吸収(1.4μm)のみならず、 $\text{Cu}^{2+}$ に起因する0.85μmに吸収ピークを持つ損失増が3～10dB/km存在しているのを確認した(第2図Ⅱ参照)。

また、10本の多孔質ガラス母材を脱水透明化処理後の炉芯管及び炉本体内を観察したところ、炉芯管加熱領域のSiCコーティング膜は完全に変化しており、更に炉本体のヒータ部の電極部分( $\text{Cu}$ 製)には $\text{Cl}_2$ による腐食で $\text{CuCl}_2$ の緑色結晶が付着していた。

#### <発明の効果>

以上、試験例、実施例と共に詳しく説明したように、本発明方法によれば、SiCコーティングを施したカーボン炉芯管を用いた場合、

したところ、光ファイバの残留水分は10ppb以下であり、水分が全く無いのが確認された。また、波長損失を測定した結果、遷移金属( $\text{Fe}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ )に由来する吸収増は全くみられなかった(第2図Ⅰ参照)。

上記処理工程を30本の母材について行った。

処理後の炉芯管表面の状態を観察したが、

SiCコーティング膜の劣化はみられなかった。

##### 実施例2

脱水・高純度ガスとして $\text{He}$  5ℓ/分、 $\text{SiCl}_4$  200cc/分、 $\text{Cl}_2$  50cc/分とした以外は、実施例1と同様に操作した。

処理工程を30本の母材について行った後、炉芯管表面の状態を観察したが、実施例1と同様にSiCコーティング膜の劣化はみられなかった。

#### 比較例

脱水・高純度ガスとして $\text{He}$  5ℓ/分、 $\text{Cl}_2$  200cc/分とした以外は実施例1と同様に操

不純物、水分の混合しない光ファイバ用母材を安定に製造でき、且つ伝送損失の小さな光ファイバを得ることができるという効果を奏する。

また、従来の石英製の炉芯管を用いた場合に較べると降温による破壊がないことから、より長期に亘って炉芯管を安定して使用でき、且つ経済的であるという効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例に係る光ファイバ用母材の製造装置の断面図、第2図は光ファイバの損失特性を示すグラフである。

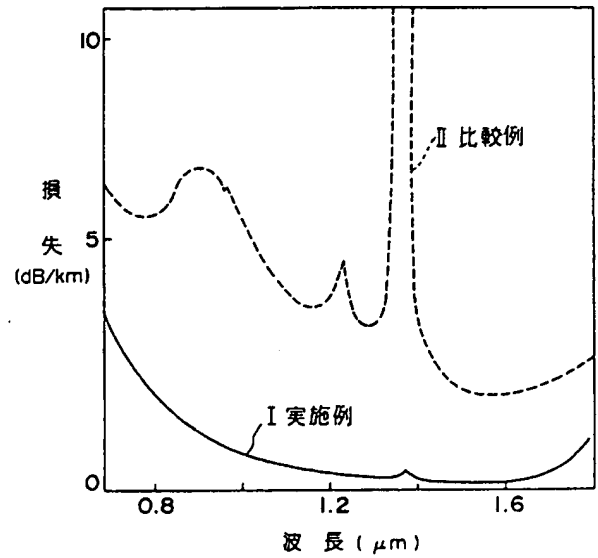
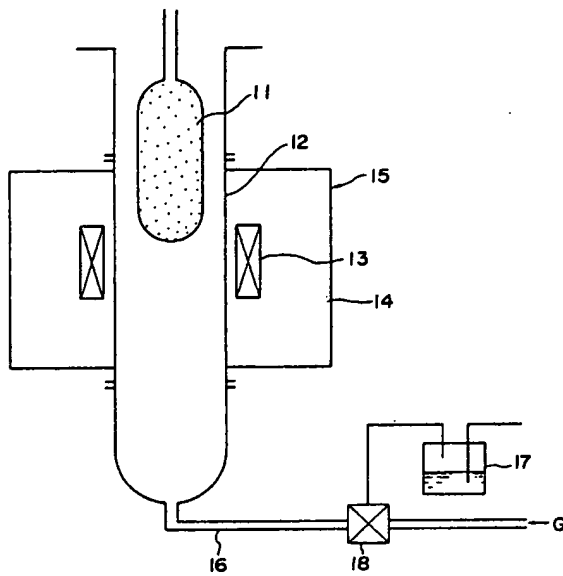
図面中、

- 11は光ファイバ用母材、
- 12は炉芯管、
- 13はヒータ部、
- 15は炉本体、
- 16はガス導入管、
- 17はバブラーである。

第 1 図

第 2 図

光ファイバの損失特性



第 1 頁の続き

②発 明 者 土 屋 一 郎 神奈川県横浜市栄区田谷町 1 番地 住友電気工業株式会社  
横浜製作所内